

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-406

(P 2 0 0 1 - 4 0 6 A)

(43) 公開日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(51) Int. Cl. ⁷

A61B 5/0408

識別記号

F I

A61B 5/04

300

Y

テマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-172862

(22) 出願日 平成11年6月18日 (1999.6.18)

(71) 出願人 000002440

積水化成品工業株式会社

大阪市北区西天満二丁目4番4号

(72) 発明者 小林 由和

奈良県奈良市南京終町4-201-1-611

(72) 発明者 ▲吉▼川 和宏

奈良県橿原市新賀町300-1-303

(72) 発明者 笹原 秀一

奈良県北葛城郡河合町大輪田1886-3

(72) 発明者 藤田 貴彦

奈良県奈良市白毫寺町8-1

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性高分子ゲルならびにそれを用いたゲルパッドおよび生体用電極

(57) 【要約】

【課題】 従来、使い捨てにされていた生体用電極を、使用後にゲル表面を水洗することにより粘着力を回復させて、繰り返し使用できるようにする。

【解決手段】 架橋された合成高分子18～30重量%、水12～30重量%、多価アルコール25～65重量%および電解質塩1～13重量%を含み、ゲル中に12～30重量%含まれる水がゲルの飽和吸水量の3～50%に相当し、ゲルを20℃の水に10分間浸漬したときの粘着力低下が浸漬前の粘着力の50%以下である導電性高分子ゲルを用いることにより、上記の課題を解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋された合成高分子、水、多価アルコールおよび電解質塩を含む導電性高分子ゲルにおいて、架橋された合成高分子18～25重量%、水12～30重量%、多価アルコール25～65重量%および電解質塩1～13重量%を含み、ゲル中に12～30重量%含まれる水がゲルの飽和吸水量の3～50%に相当し、ゲルを20℃の水に10分間浸漬し、23℃、相対湿度60%の雰囲気下に10分間放置した後の粘着力低下が浸漬前の粘着力の50%以下であることを特徴とする導電性高分子ゲル。

【請求項2】 架橋された合成高分子が0.1～3.5%の架橋密度を有する請求項1に記載の導電性高分子ゲル。

【請求項3】 架橋された合成高分子がポリアクリルアミド系樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載の導電性高分子ゲル。

【請求項4】 架橋された合成高分子が、所定量の重合性単量体を架橋剤、水、多価アルコールおよび電解質塩の存在下に重合させて得られることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の導電性高分子ゲル。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の導電性高分子ゲルからなることを特徴とするゲルパッド。

【請求項6】 請求項5に記載のゲルパッドおよび電極素子からなることを特徴とする生体用電極。

【請求項7】 請求項6に記載の生体用電極を生体に貼付して使用した後、水洗してゲルの粘着力を回復させる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、局所的な生体電気信号の測定および電気治療などに使用される生体用電極に好適に利用できる導電性高分子ゲル、そのゲルを用いたゲルパッド、そのゲルパッドを用いた生体用電極、ならびにその生体用電極を生体に貼付して使用した後、水洗してゲルの粘着力を回復させる方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、水洗しても粘着力が低下しないばかりか、むしろ水洗することによって粘着力が回復する導電性高分子ゲル、それを用いたゲルパッドおよび生体用電極、ならびにかかる生体用電極を生体に貼付して使用したのち水洗してゲルの粘着力を回復させる方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】生体用電極に用いられている導電性高分子ゲルは、一旦生体表面に貼付して使用すると、皮膚表面の皮脂や角質がゲル表面に付着して粘着力が低下するため、使い捨てにされるのが普通であった。そこで、1回だけの使用で捨てるのは不経済であるというので、繰り返し使用できる生体用電極の開発を目指して検討が重ねられた。その結

果、生体構造と親和性のよい樹脂をポリマーマトリックスに使用することにより、粘着力の低下をある程度抑制できて、再使用可能な生体用電極が開発されたが（特開平8-182659号公報参照）、それでも使用のたびに粘着力が低下するのは否めず、なお満足できるものではなかった。

【0003】粘着性導電性高分子ゲルを用いた生体用電極や治療器用パッドは、生体に貼付して使用されるのが普通である。一度生体表面に貼付して使用すると、その粘着力のために皮膚の皮脂や角質などの汚れがゲルの表面に付着し、使用の都度ゲルの粘着力が徐々に低下して再使用できる回数に限りがあった。このような場合、ゲルの表面を水洗して汚れを取り除けば、粘着力が回復して再使用できるはずである。ところが、使用済みの生体用電極のゲルを水洗いすると、ゲルが短時間に水を吸収して膨潤してしまい、ゲル強度が著しく低下してゲル破壊が生じ、粘着力がほとんど消失するのが現実であった。

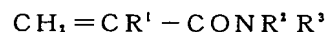
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者らは、繰り返し水洗いしても粘着力の低下がきわめて少ない導電性高分子ゲルの開発を目指して鋭意研究した結果、架橋された合成高分子18～30重量%、水12～30重量%、多価アルコール25～65重量%および電解質塩1～13重量%を含むゲルであって、ゲル中に12～30%含まれる水がゲルの飽和吸水量の3～50%に相当するものであれば、ゲルを20℃の水に10分間浸漬し、23℃、相対湿度60%の雰囲気下に10分間放置したときの粘着力低下を浸漬前の粘着力の50%以下に抑制でき、したがってそのようなゲルを生体表面に貼付して使用したのち水洗すると粘着力を回復できて、再使用できることを見出し、この発明を完成した。

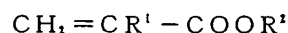
【0005】

【発明の実施の形態】この発明の導電性高分子ゲルは、架橋された合成高分子18～30重量%、水12～30重量%、多価アルコール25～65重量%および電解質塩1～13重量%を含み、ゲル中に12～30重量%含まれる水がゲルの飽和吸水量の3～50%に相当し、ゲルを20℃の水に10分間浸漬したときの粘着力低下が浸漬前の粘着力の50%以下であることを特徴とするものである。

【0006】架橋された合成高分子を構成する重合性単量体としては、式：



【式中、R¹は水素原子またはメチル基、R²およびR³は水素原子または低級アルキル基をそれぞれ意味する】で表されるアクリルアミドもしくはメタクリルアミド系化合物、および式：



【式中、R¹およびR²はそれぞれ前記と同じ意味を有す

る]で表されるアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル系化合物、ならびにビニルピロリドンが挙げられる。ここで、 R^1 および R^2 の低級アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル等の炭素数1~6の、直鎖状または分枝鎖状の低級アルキル基が挙げられる。

【0007】そのほかに、(メタ)アクリル酸、ビニルカルボン酸、アリルアミン、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニル安息香酸、ビニルピリジン、tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸、メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウムクロライドまたはジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ヘキサメチレンジイソシアネートのような多官能イソシアネ酸エステル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオールなどのイオン性の重合性単量体も使用できる。イオン性単量体を使用する場合には、凝集体の生成を防ぐために非イオン性の単量体を併用するのが好ましい。

【0008】重合性単量体とともに用いられる架橋性単量体としては、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、N, N'-メチレンビスメタクリルアミド、N, N'-エチレンビスアクリルアミド、N, N'-エチレンビスメタクリルアミド、1, 2-ジアクリルアミドエチレングリコール、ジ(トリまたはポリ)アクリレート、ジ(トリまたはポリ)メタクリレートなどが挙げられる。本発明の架橋された合成高分子を得るのに適した架橋性単量体の使用割合は、重合性単量体および架橋性単量体の種類にもよるが、通常、重合性単量体に対して0.1~3.5重量%であり、より好ましくは0.15~2.0重量%である。本発明における架橋密度は、重合性単量体に対する架橋性単量体の使用割合でもって表されている。導電性高分子ゲル中に含まれる架橋された合成高分子の組成割合は、18~30重量%が好ましく、より好ましいのは18~25重量%である。

【0009】架橋された合成高分子の割合が18重量%より少ないと、そのような合成高分子を用いてゲルを作成した場合、ゲル中に占める高分子主鎖の割合が低すぎるため、弾強度の充分なゲルが得られず、ゲル体の網目構造中に封入された電解液を安定な状態に維持し難い。一方、架橋された合成高分子の割合が30重量%より多いと、ゲル強度が高くて弾強度の大きなゲルが得られるものの、ゲル体の網目構造が密になりすぎて、網目中に封入できる電解液の絶対量が少なくなるため、目的とするインピーダンスの導電性高分子ゲルが得られ難い。

【0010】導電性高分子ゲル中に含まれる水分は、ゲル全体に対して12~30重量%であり、より好ましくは16~30重量%である。ゲルの水分含量が12%よ

り少ないと、良好な導電性が得られず、好適なインピーダンスのゲルとならないので、好ましくない。ゲルの水分含量が30%より多いと、水が網目中で安定に存在し難くなって乾燥しやすくなる。その結果、ゲルのインピーダンスが徐々に増加して、長時間使用中に測定精度の低下を招くので、好ましくない。

【0011】この発明の導電性高分子ゲルでは、ゲルの総重量に対して12~30重量%の水分が含まれるとき、その水分の量がゲルの飽和吸水量の3~50%に相当するのが特徴である。ゲルに含まれる12~30重量%の水分が飽和吸水量の3%未満となるようなゲルでは、ゲルが水に接触したときに速やかに吸水して膨潤するとともに高分子網目構造が緩み、多価アルコール等の内包成分が溶出してしまう。その結果、ゲルの組成が変化し、ゲルの強度や粘着力が低下するため、水洗後の再使用に耐えられなくなる。また、ゲルに含まれる12~30重量%の水分が飽和吸水量の50%を超えるようなゲルでは、ゲル自体の強度は高いが、粘着性に劣り、脆さが増して、引っ張りや圧縮による破断や破壊が起こりやすくなり、好ましくない。

【0012】ゲル中に含まれる多価アルコールとしては、ソルビトール、グリコール、グリセリン等が挙げられる。これらの多価アルコールは、ゲル中に25~65重量%含まれるのが好ましく、より好ましいのは35~60重量%である。ゲルに含まれる多価アルコールの含量が25%より少ないと、充分な粘着力が得られないため好ましくない。一方、多価アルコールの含量が65%を超えると、多価アルコールがゲルの表面にブリードして、粘着力の低下を招くので、好ましくない。

【0013】ゲル中に含まれる電解質塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウムのように分子量が小さくて、皮膚刺激性のないものが好ましい。これらの電解質塩は、ゲル中に1~13重量%含まれるのが好ましく、より好ましいのは2~6重量%である。ゲル中の電解質塩の含量が1重量%より少ないと、好適なインピーダンスの生体用電極が得られない。また逆に、電解質塩の含量が13重量%より多いと、水の含量との関係で電離限界を超えて無駄となるため好ましくない。

【0014】本発明の導電性高分子ゲルを製造するには、まず重合性単量体と、架橋性単量体と、多価アルコールと、電解質塩とをそれぞれ計量し、これらの混合物に所定量の水を加えて攪拌し、均一なモノマー配合液とする。これに重合開始剤を適宜加え、常法により重合反応させて、導電性高分子ゲルを得ることができる。このようにして得られるゲルの粘着力は200g~1000gの範囲にあり、インピーダンスは比抵抗20Ω~1kΩの範囲にあって、局所的な生体電気信号や電気治療などに使用される生体用電極のゲルパッドとして用いるのに適している。なお、本発明の導電性高分子ゲルには、

所望により、防腐剤、殺菌剤、安定化剤、香料、界面活性剤、着色剤等を適宜添加してもよい。

【0015】この発明によれば、上記のようにしてなる導電性高分子ゲルを用いて得られるゲルパッドおよびかかるゲルパッドを用いて得られる生体用電極も提供される。これらのゲルパッドおよび生体用電極は、上記のようにしてなる導電性高分子ゲルを用いて、例えば特開平5-200007号公報、特開平8-182659号公報に記載のように、それ自体公知の方法により製造することができる。さらに、この発明によれば、生体に貼付して使用したあとの導電性高分子ゲルの粘着力を回復させる方法も提供される。その方法としては、生体から剥離された導電性高分子ゲルの表面を水につけて指先で軽く洗うとか、水に浸した布で軽く拭くなど、特に限定されるものではなく、水にはエタノール等の親水性溶媒が含まれていてもよい。以下、この発明を実施例により説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。

【0016】

【実施例】実施例1

まず、重合性単量体としてのアクリルアミド (M_1 重量%) と、架橋性単量体としてのN, N-メチレンビスアクリルアミド (M_2 重量%) と、電解質塩としての塩化ナトリウム (2重量%) と、多価アルコールとしてのグリセリンとポリエチレングリコール#400 (重合度400) の重量比70:30の混合体 (G重量%)、および溶媒としての水を残りの重量% (W重量%) からなる混合物を攪拌溶解して、モノマー配合溶液を得た。このモノマー配合溶液100重量部に対して、光開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (商品名イルガキュア184、チバ・スペシャリティケミカルズ社製) 0.3部を加え、さらに攪拌して溶解した。表1にモノマー配合溶液を構成する各成分の配合量 (水を含む配合溶液総量に対する重量%であり、残部は水である。以下同じ) を示す。得られたモノマー配合溶液は、初期温度を4℃に調整した後、ポリエチレンテレ

フタレートフィルム上に薄く展開した。次いで、このモノマー配合溶液に50ミリワット/cm²の強度の紫外線を60秒間照射し、重合架橋反応を行った。初期水分量の飽和吸水量に対する重量% (H%) も表1に示す。

【0017】実施例2

グリセリンとポリエチレングリコール#400 (重合度400) の重量比70:30の混合体に代えて、ポリエチレングリコール#400を使用した以外は、実施例1と同様に処理した。なお、実施例2では飽和吸水量の4.0重量%に相当する水分を含んでいる。

【0018】比較例1

合成高分子ゲルとして、市販の架橋ポリアクリル酸ナトリウムゲルを使用した。このゲルは飽和吸水量の0.5重量%に相当する水分を含んでいる。

比較例2

M_1 %を変化させて、飽和吸水量の3重量%より少ない水分を含んでいるほかは、実施例1と同様に処理した。詳細は表1に示す。

比較例3

20 M_1 %を変化させて、飽和吸水量の50重量%より多い水分を含んでいるほかは、実施例1と同様に処理した。詳細は表1に示す。

比較例4

M_1 %を減少させたほかは、実施例1と同様に処理した。詳細は表1に示す。

比較例5

M_1 %を増加させ、G%を減少させたほかは、実施例1と同様に処理した。詳細は表1に示す。

比較例6

30 G%を増加させ、W%を減少させたほかは、実施例1と同様に処理した。詳細は表1に示す。

比較例7

G%を減少させて、W%を増加させたほかは、実施例1と同様に処理した。詳細は表1に示す。

【0019】

【表1】

	M_1 %	M_2 %	G %	W %	H %
実施例1	20	0.30	60	18	4.5
比較例2	20	1	60	17	2.1
比較例3	20	0.01	60	18	5.3
比較例4	15	0.30	60	23	4.8
比較例5	31	0.30	50	17	5.7
比較例6	20	0.30	67	11	1.9
比較例7	20	0.30	20	58	2.8

【0020】試験例1

上記で得られたゲルについて、ゲル中の水分含量が飽和吸水量の3重量%以上に相当することと、ポリマーマトリックスを非電解質系とすることで、吸水速度が遅くなることを以下に示す。まず、実施例1で得られたゲルについてその重量を測定した。次いで、20℃のイオン交換水にゲルを浸漬し、このゲルを10秒後、30秒後、

1分後、5分後、30分後、24時間後に取り出し、軽く水を切ってから重量を測定し、吸水倍率を次式により算出した。

$$\text{吸水倍率} = (\text{吸水後の重量}) / (\text{初期の重量})$$

実施例2および比較例1のゲルについても、同様にして吸水倍率を算出した。結果を表2および図1に示す。

【0021】

【表2】

浸漬時間	実施例1	実施例2	比較例1
0秒	1.00	1.00	1.00
10秒	1.06	1.07	1.19
30秒	1.10	1.09	1.21
1分	1.09	1.13	1.30
5分	1.20	1.28	1.71
30分	1.56	1.64	3.06
24時間	4.70	3.95	60.5

【0022】実施例1および実施例2のゲルは、浸漬初期段階の吸水量が少なく、10秒間浸漬後の吸水倍率は1.1倍であった。これに対して、比較例1のゲルは初期吸水速度が大きく、大量の水を急速に取り込み、10秒間で約1.2倍の吸水倍率を示した。その上、比較例1のゲルでは、ゲルの表面が急速に膨潤して、波打ち現象が生じ、粘着力が著しく低下したが、実施例1および実施例2のゲルでは10秒間浸漬後でもゲルの表面が滑らかで、十分な粘着力（垂直引っ張り試験法で、ともに約200～250gf/12mmφ）があった。

【0023】試験例2

実施例1および実施例2ならびに比較例1～7のゲルについて、皮膚貼付試験、粘着力測定およびインピーダンスの測定を行った。皮膚貼付試験は、エタノールで脱脂した上腕部皮膚にゲルを貼付してから10分後にゆっくり

り剥がして、皮膚への貼り付きを目視および触感により判断した。粘着力はゲルのサンプル片を用いて、垂直引っ張り試験法（治具先端12mmφ円柱、材質SUS304）による粘着力（I）gf/12mmφを測定した。また、インピーダンス（R）Ω・cmを測定した。さらに、20℃のイオン交換水で10秒間指先でゲルの表面を洗浄し、軽く水を切り、60℃のオープン中で10分間乾燥した後、23℃、60%RHで2時間放置して、ゲルを平衡にした。この一連の操作を1サイクルとして、30サイクル後に、再び皮膚貼付試験、粘着力測定およびインピーダンスの測定を行った。結果を表3に示す。

【0024】

【表3】

	I	初期皮膚貼付試験	R	J	洗浄後皮膚貼付試験	S
実施例1	494	良好	135	427	良好	180
実施例2	753	良好	140	550	良好	175
比較例1	667	良好	320	172	粘着力低下 顕著	570
比較例2	175	落下	200	59	落下	290
比較例3	428	良好	150	189	粘着力低下 顕著	350
比較例4	378	良好	185	185	粘着力低下 顕著	375
比較例5	185	落下	220	48	落下	295
比較例6	446	べたつき	1150	145	粘着力低下 顕著	1300
比較例7	162	落下	120	88	落下	285

【0025】比較例1、3、4および6のゲルは、水洗により内包していた多価アルコールなどが流失したため、ゲルの表面がヌルヌルし、乾燥すると固くなって、サイクルを重ねるごとに粘着力が顕著に低下した。特に、比較例6のゲルでは、水分量が少なすぎたため、インピーダンスが非常に高かった。また、比較例2、5および7のゲルでは、試験当初から粘着力が乏しく、貼付してもすぐにゲルの試験片が落下した。その上、これらのゲルはもろくて、ゲルの崩壊も一部観察された。

【0026】試験例3

実施例1および2ならびに比較例1のゲルについて、水

洗によるゲルの粘着力低下を調べた。まず、ゲルの初期の粘着力（L）gf/12mmφを測定し、次いで皮膚に貼り付けた後で剥がす行為を50回繰り返して、ゲルの表面を汚したのち、粘着力（N）gf/12mmφを再び測定した。さらに、このゲルの表面を20℃のイオン交換水で10秒間指先で洗浄し、軽く水を切って、60℃のオープン中で10分間乾燥した後、28℃、60%RH環境下に2時間放置した。ゲルが平衡になった後、粘着力（P）gf/12mmφを測定した。各ゲルの初期の粘着力を100%として、粘着力の変化を表4に示す。

【0027】

【表4】

	初期		汚れた状態		水洗後	
	L	対初期値	N	対初期値	P	対初期値
実施例1	490	100%	100	20%	458	98%
実施例2	513	100%	142	30%	495	97%
比較例1	599	100%	182	28%	168	27%

【0028】実施例1および2のゲルは、水洗してもゲルの劣化は少なく、しかも汚れが除去されて粘着力が回復した。比較例1のゲルは水洗しても粘着力は回復しなかった。上記の試験における20℃のイオン交換水での10秒間洗浄に代えて、50℃の温湯中での10分間洗浄を実施例1のゲルについて行ったところ、内包物の流失により、洗浄後の粘着力が著しく低下して198gとなった。同様に、実施例1のゲルについて、20℃のイオン交換水での30分間洗浄を行ったところ、やはり粘着力が著しく低下して、162gとなった。

【0029】試験例4

水洗後に粘着力が回復するといっても、その回復に長時間を要するようでは、実用上、水洗による繰り返し使用

が可能であるとは言えない。そこで、水洗後の粘着力回復性を経時的に測定した。まず、実施例1および2のゲルの初期の粘着力(Q) gf/12mmφを測定した。次いで、このゲルの表面を20℃のイオン交換水で10秒間指先で洗浄し、軽く水を切って、1分後に粘着力を測定した。その後、ゲルの表面を上側にして、23℃、60%RHの環境下に放置し、5分後、10分後、30分後にそれぞれ粘着力を測定した。同様の試験を比較例1のゲルについても行った。それぞれのゲルの初期の粘着力を100%として、試験結果を表5および図2に示す。

【0030】

【表5】

放置時間(分)	Q (初期)	0	1	5	10	30
実施例1	500	100%	39%	63%	100%	116%
実施例2	556	100%	34%	59%	81%	106%
比較例1	682	100%	7%	10%	16%	22%

【0031】実施例1および2のゲルは、水洗直後は粘着力がやや低下するが、10分間放置すると、粘着力が初期の粘着力とほぼ同程度にまで回復して、皮膚への貼り付きも良好であった。一方、比較例1のゲルは、水洗によりゲル表面が膨潤して粘着力が著しく低下し、30分間経過後でも粘着力は回復せず、皮膚に貼り付けてもすぐに落下した。実施例1および2のゲルと比較例1のゲルとの水洗後の粘着力回復の違いは、ゲルの飽和吸水量の相違に起因している。すなわち、実施例1および2のゲルは非電解質系のポリマーマトリックスであって、飽和吸水量の4.5重量%を初期の水分として含むのに対して、比較例1のゲルは電解質系のポリマーマトリックスであって、飽和吸水量の1重量%しか初期の水分として含んでいない。そのため、比較例1のゲルは初期の吸水速度が大きく、ゲルが急速に膨潤してしまい、粘着力が回復しなかった。

【0032】

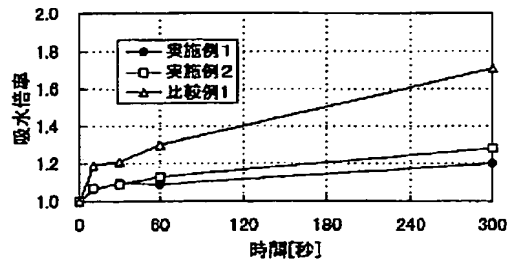
【発明の効果】この発明の導電性高分子ゲルは、架橋された合成高分子18~30重量%、水12~30重量%、多価アルコール25~65重量%および電解質塩1~13重量%を含み、ゲル中に12~30重量%含まれる水がゲルの飽和吸水量の3~50%に相当するので、ゲルを20℃の水に10分間浸漬したときの粘着力低下が浸漬前の粘着力の50%以下である。したがって、本発明の導電性高分子ゲルを用いて得られる生体用電極は、生体表面に貼付して使用した後、ゲル表面を水洗して汚れを除去すれば、初期の粘着力を回復できるので、何度も繰り返し使用することができ、極めて経済的であるとともに、省資源的でもある。

【図面の簡単な説明】

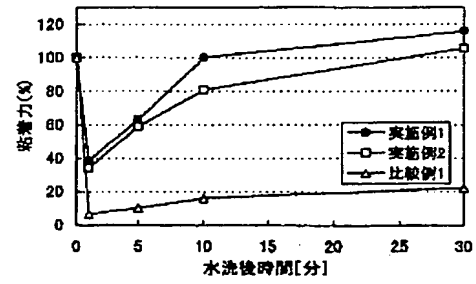
【図1】ゲルの吸水倍率の経時的变化を示すグラフである。

【図2】水洗後のゲルの粘着力の回復度を経時的に示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 関田 光俊
 奈良県奈良市白毫寺町 8-1